



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012107996/04, 01.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**01.03.2012**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **01.03.2012**

(45) Опубликовано: 20.06.2013 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Raymo, Francisco M.; Parisi, Melchiorre F.; Kohnke, Franz H., "The synthesis of a novel iptycene containing the triphenylene unit", Tetr. Lett. 1993, vol. 34, p.5331-5332. Yang, J.-S.; Swager, T.M. "Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials" J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873. JP 2003026615 A, 29.01.2003.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
центр интеллектуальной собственности, Т.В.  
Маркс

(72) Автор(ы):

Зырянов Григорий Васильевич (RU),  
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),  
Слепухин Павел Александрович (RU),  
Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),  
Чупахин Олег Николаевич (RU)

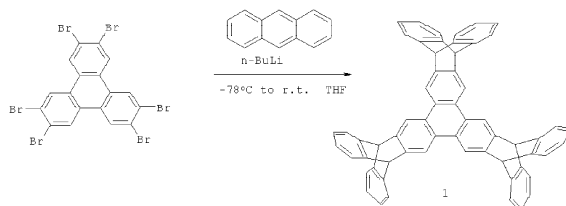
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина"  
(RU),  
Общество с ограниченной  
ответственностью "Сфера" (RU)**

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА 2,3,6,7,10,11-ТРИС-(9Н,10Н-АНТРАЦЕН-9,10-ДИИЛ)ТРИФЕНИЛЕНА - МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу синтеза 2,3,6,7,10,11-трис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)трифенилена 1-мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений путем взаимодействия генерируемого *in situ* аринового производного трифенилена с антраценом в атмосфере аргона



Использование настоящего способа позволяет получать целевое соединение с выходом 69%, 1 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 485 084** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

*C07C 2/86* (2006.01)

*C07C 13/62* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012107996/04, 01.03.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**01.03.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **01.03.2012**

(45) Date of publication: **20.06.2013 Bull. 17**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU,  
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Zyrjanov Grigorij Vasil'evich (RU),  
Kovalev Igor' Sergeevich (RU),  
Slepukhin Pavel Aleksandrovich (RU),  
Kopchuk Dmitrij Sergeevich (RU),  
Chupakhin Oleg Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

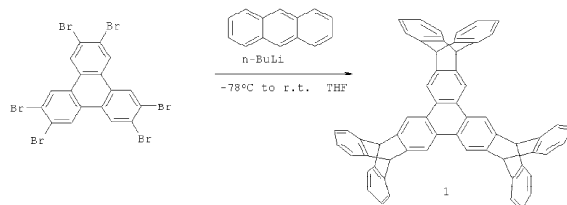
**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU),  
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"Sfera" (RU)**

## (54) METHOD FOR SYNTHESIS OF 2,3,6,7,10,11-TRIS-(9H,10H-ANTHRACENE-9,10-DIYL)TRIPHENYLENE - MONOMOLECULAR OPTICAL SENSOR FOR DETECTING NITROAROMATIC COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of 2,3,6,7,10,11-tris-(9H, 10H-anthracene-9,10-diiyl)triphenylene **1** - a monomolecular optical sensor for detecting nitroaromatic compounds by reacting an in situ generated arine derivative of triphenylene with anthracene in an argon atmosphere



EFFECT: use of the present method enables to obtain the desired compound with output of 69%.

1 cl, 1 ex, 1 tbl

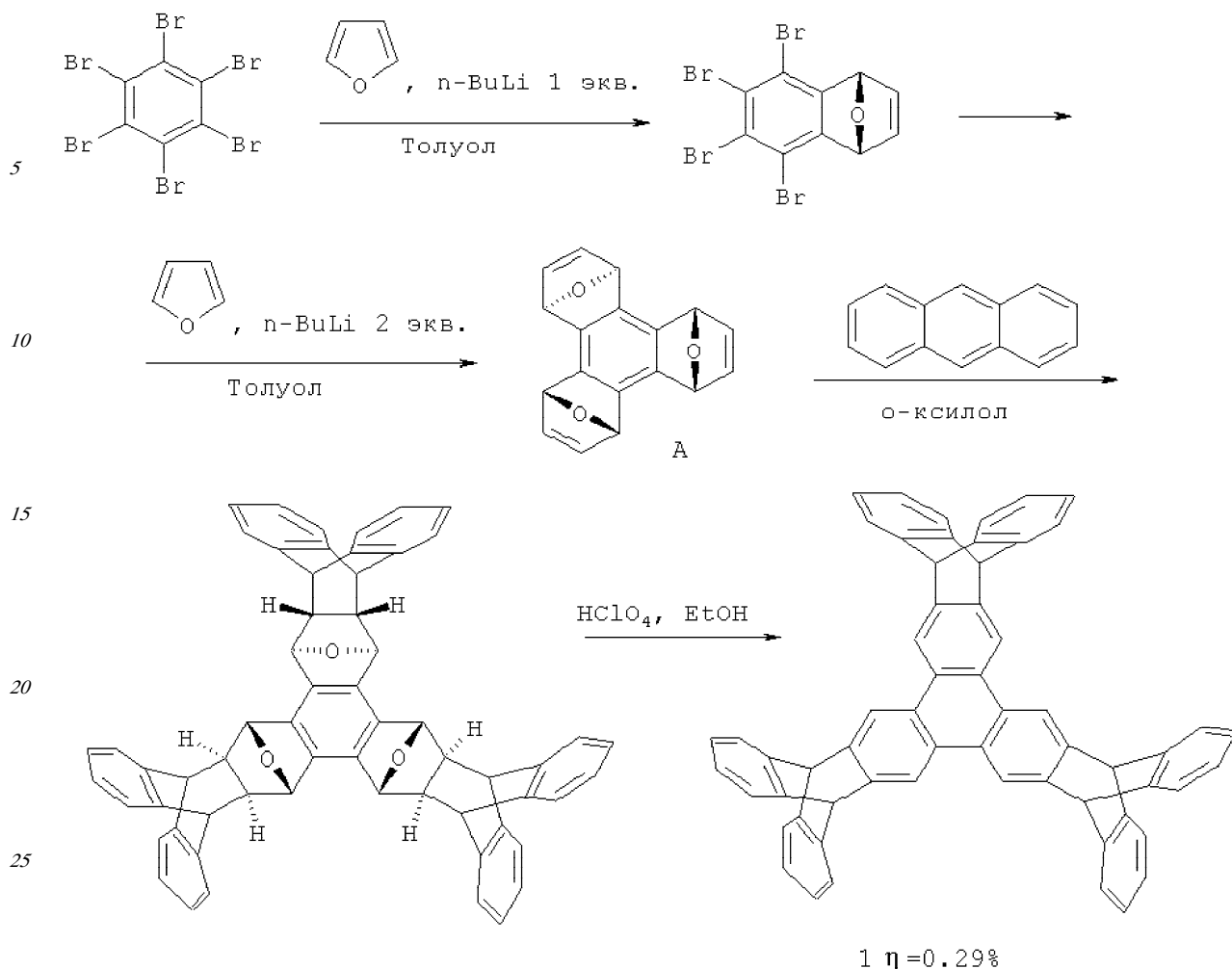
## 1. Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области органического синтеза сенсорных материалов и касается гексазамещенного трифенилена, обладающего сенсорными свойствами и предназначенного для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе, в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции - означенного сенсора при контакте с молекулами нитроароматических соединений. Изобретение может быть использовано для синтеза сенсорных гексазамещенных трифениленов, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

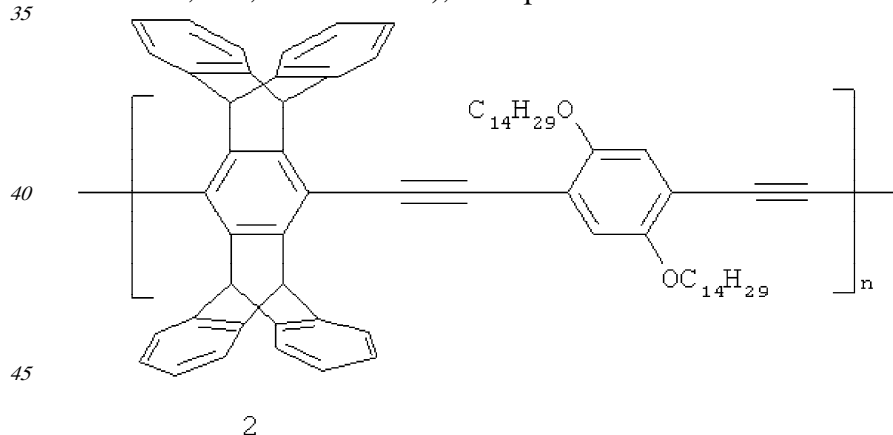
## 2. Уровень техники

Имеются данные о возможности использования смешанных полимеров, включающих пентиптицен-ацетиленовые звенья для визуального определения 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) на воздухе (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873), а также данные об образовании устойчивых комплексов между гексазамещенным трифениленом и нитробензолом (Li, K.; Huang, G.; Xu, Zh. and Carroll, P.J. Distinct host-guest interaction and subdued fluorescence in a coordination network of 2,3,6,7,10,11-hexakis(phenylthio)triphenylene and silver(I) triflate. J Solid State Chem. 2006, 179(12), 3688-3694). В результате происходит тушение фотолюминесценции используемых сенсоров при контакте с молекулами нитроароматических соединений.

В настоящее время известен способ получения 1,4-бис(гет)арилпроизводных пентиптицена через дегидрогалогенирование 1,4-дихлоро- и 1,4-дифторо-2,5-ди(гет)арилбензолов посредством их взаимодействия с антраценом в присутствии KO<sup>t</sup>But (Zyryanov, Grigory V.; Palacios, Manuel A.; Anzenbacher, Pavel, Jr. "Simple molecule-based fluorescent sensors for vapor detection of TNT". Org. Lett, 2008, 10(17), 3681-3684). Данный метод ограничен доступностью 1,4-галоген-2,5-ди(гет)арилбензолов и сравнительно невысокими выходами конечных продуктов (20-30%). Получение же производных трифенилена описано только в единичных источниках с выходом 1-2%. Например, синтез из гексабромбензола 1,4,5,8,9,12-триэпокси-1,4,5,8,9,12-гексагидротрифенилена А приводится с выходом 2.4% (Peter R. Ashton, Ulrich Girreser, Daniele Giuffrida, Franz H. Kohnke et al, J. Am. Chem. Soc., Vol.115, No.13, 1993 5429), что позволяет получить нонаптицен с выходом, считая на гексабромбензол, 0.29% (Raymo, Francisco M.; Parisi, Melchiorre F.; Kohnke, Franz H. Tetr. Lett. 1993, vol. 34, p.5331-5332).



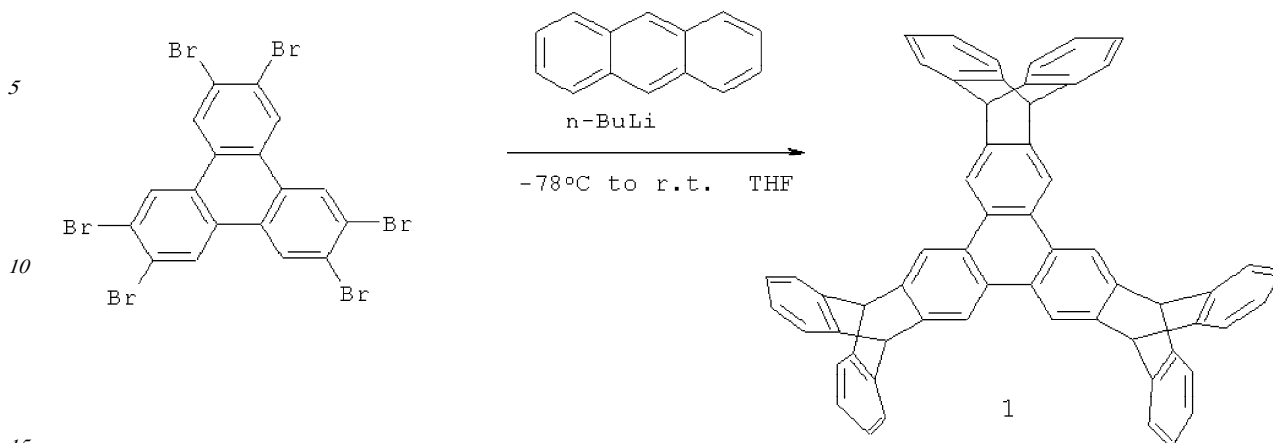
30 Также известен способ получения 1,4-диэтинилпроизводных пентиптицена 2 (Thomas, S.W., III; Joly, G.D.; Swager, T.M. Chem. Rev. 2007, 107, 1339-1386; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5321-5322; Yang, J.-S.; Swager, T.M. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11864-11873), которые являются близкими структурными аналогами 1.



### 3. Сущность изобретения.

50 Сущность изобретения составляет способ получения гексазамещенного трифенилена («нониптицен») 1 - оптического сенсора на  $\pi$ -дефицитные (гетеро)ароматические соединения, включающий взаимодействие генерируемого in situ аринового производного трифенилена с антраценом в атмосфере аргона. При

подсчете практического выхода, считая на коммерчески-доступный трифенилен, выход 1 составляет 69%.



4. Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

4.1. Синтез 2,3,6,7,10,11-трис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)трифенилена (1)

Пример 1. В круглодонной колбе на 500 мл под слоем сухого аргона к суспензии 0.70 г (1.0 ммоль) 2,3,6,7,10,11-гексабромотрифенилена (R.Breslow, B.Jaun, R.Q.Kluttz, C.-Z.Xia, Tetrahedron, 1982, 38, p.863) и 17.8 г (10.0 ммоль) антрацена в 300 мл сухого ТГФ при -78°C по каплям добавляют 1.5 М раствор n-BuLi (3 мл, 4.5 ммоль) в гексане в течение 2 часов. Полученную суспензию перемешивают 12 часов при комнатной температуре, после чего добавляют 40 мл метанола, избыток антрацена отфильтровывают, маточный раствор упаривают досуха при пониженном давлении. Хроматографирование на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента приводит к продукту реакции с выходом 69%.

2,3,6,7,10,11-трис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)трифенилен («нониптицен»).

Тпл>410°C/ Выход 70%. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д. 8.57 (6H, s), 7.45-7.42 (12H, m), 7.02-6.99 (12H, m), 5.61 (6H, s);  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 МГц)  $\delta$ , м.д: 144.9, 143.1, 127.4, 1253, 123.6, 117.8, 54.2; FAB-MS m/z 756 [M<sup>+</sup>] Найдено: С - 95,02, Н - 5,01%. Вычислено для  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ : С - 95,21, Н - 4,79%.

Заявленное соединение представляет собой бесцветное кристаллическое высокоплавкое (более 410°C) вещество, малорастворимое в нитробензоле, бензоле, хлороформе, нерастворимое в метаноле и воде.

4.2. Визуальное обнаружение нитроароматических соединений с использованием заявляемых соединений (1-2)

Пример 1

Изучение взаимодействия 1 с нитроароматическими соединениями проводили в растворах сухого хлористого метилена в концентрациях сенсора (5-10)·10<sup>-6</sup> М в зависимости от значения коэффициента абсорбции по данным УФ ( $A \leq 0.1$ ).

Флуоресцентное титрование проводили, используя растворы нитроароматических соединений в концентрациях: нитробензол (НБ), 0.1М; 2,4-динитротолуол (ДНТ) 0.05М; 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), 0.02М. Критерием для оценки эффективности заявленных соединений и прототипа являлось значение константы Штерн-Фольмера (Stern-Volmer) - константы тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса заявленных соединений и нитроароматических соединений и выражаемая уравнением:

$$I^0/I = 1 + K_{sv} \cdot [Q],$$

где  $I^0$ ,  $I$  - интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения (quencher);  $Q$  - концентрация нитроароматического соединения, моль/л;  $K_{sv}$  - значение константы, (моль/л) $^{-1}$ .

Таблица 1

Значения констант тушения флуоресценции заявленного соединения **1** и соединения-протипа **2** в линейном приближении,  $K_{sv}^a$  (моль/л) $^{-1}$

	$K_{sv}^a$ М $^{-1}$ <b>1</b>	$K_{sv}^a$ М $^{-1}$ <b>2</b>
<b>НБ</b>	<b><math>0.76 \times 10^3</math></b>	<b><math>0.30 \times 10^3</math></b>
<b>2,4-ДНТ</b>	<b><math>2.03 \times 10^3</math></b>	<b><math>1.03 \times 10^3</math></b>
<b>ТНТ</b>	<b><math>1.76 \times 10^3</math></b>	<b><math>1.47 \times 10^3</math></b>

Результаты экспериментов показали высокую эффективность заявленного соединения для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Соединение-прототип обладает меньшей эффективностью в аналогичных условиях.

Предложенный способ синтеза является более эффективным по сравнению с описанными в литературе способами.

#### Формула изобретения

Способ синтеза 2,3,6,7,10,11-трис-(9Н,10Н-антрацен-9,10-диил)трифенилена **1** - мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений путем взаимодействия генерируемого in situ аринового производного трифенилена с антраценом в атмосфере аргона

